

# 酸素注入と電子冷却スプレーチャンバを用いた Agilent 5100 ICP-OES によるガソリンの多元素測定

## アプリケーションノート

エネルギー、化学、石油化学

### 著者

Elizabeth Kulikov,  
Agilent Technologies, Melbourne,  
Australia



### はじめに

ガソリン中の微量元素は、主要な環境汚染源となっています。それらは、自動車エンジンの性能に悪影響を及ぼすこともあります。シリコン (Si) 汚染は特に問題となる場合があります。付着物によって触媒コンバータや酸素センサーなどの部品が損傷し、その修理にコストがかかるためです。

石油製品内の微量元素の測定には、多くの場合、その信頼性、堅牢性、感度ゆえに ICP-OES が使用されます。分析を成功させるためには、ガソリンの揮発性の高さなどのサンプル特性を考慮する必要があります。ガソリンをプラズマに継続的に導入すると、シグナルの安定性に影響する可能性があり、またトーチに炭素が蓄積して、プラズマが消滅してしまう可能性があります。



Agilent Technologies

この実験では、ガソリン中の 21 種の元素 (Si を含む) の分析に、Agilent 5100 シンクロナスバーティカルデュアルビュー (SVDV) ICP-OES を使用しました。トーチへの炭素蓄積を減少させ、安定したプラズマを維持し、有機溶媒からの炭素放出を削減するために、酸素を補助ガスに導入しました。プラズマに導入される蒸気を削減して、プラズマをより安定させるために、-10 °C に設定された電子冷却スプレーチャンバを使用しました。

### 揮発性有機サンプルの分析

5100 SVDV ICP-OES は、揮発性有機サンプルの分析に非常に適しています。この製品は、27 MHz で動作するソリッドステート高周波数 (SSRF) システムを使用して、ガソリンのような揮発性有機物を含むさまざまな有機サンプルを処理することが可能な堅牢かつ安定したプラズマを提供します。SSRF は、サンプル取り込み速度が 80 rpm まで急上昇しても、プラズマの急速な変化に合わせて調整する機能があります。すなわち、プラズマガス流量を高くしなくても、水溶液に使用されるプラズマ条件と類似したプラズマ条件を有機物にも使用できます。

5100 の垂直方向のプラズマのサンプルハンドリング機能は、分析の困難な揮発性サンプルのルーチン測定に必要な堅牢性を提供し、最大限のプラズマの安定性を確保します。トーチは、単純なトーチローダーを使用して自動的にアライメントされ、それ以上の調整や光学アライメントは必要ありません。また、このメカニズムは、迅速に起動し、再現性の高い性能を得るために、すべてのガスを接続します。

規定されたメソッドとアプリケーションの要件に応じて、5100 SVDV ICP-OES は、シンクロナスバーティカルデュアルビュー (SVDV)、バーティカルデュアルビュー (VDV)、ラディアル (RV)、またはアキシアル (AV) の各モードで動作させることができます。ガソリンは、従来から、垂直配置トーチを使用したサンプルハンドリングを向上させるためにラディアルに測定されているため、5100 は RV モードで動作させました。

有機溶媒中に存在する炭素種は、一部の元素に干渉することがあります。アジレントの高速自動曲線適合技術 (FACT) を使用して、炭素の放出が原因となる複雑なバックグラウンド構造をモデル化し、スペクトル干渉を補正することで、分析対象のシグナルをより正確に測定することが可能になります。[1]

## 実験

### 使用機器

ガソリン中の 21 種の元素を測定するために、電子冷却スプレーチャンバと酸素注入を用いた Agilent 5100 SVDV ICP-OES を使用しました。使用機器は、ガラス製同軸ネブライザ、内径 0.8 mm の RV トーチ、耐溶媒チューブ、および IsoMist 電子冷却スプレーチャンバで構成された揮発性有機サンプル導入システムをセットしました。スプレーチャンバは、最低温度を -10 °C として動作させました。Agilent SPS 4 オートサンブラも使用しました。

5100 SVDV ICP-OES には、3 個のポートガスモジュールが装備されています。これにより、Ar/O<sub>2</sub> 混合ガスを自動的に補助ガスラインを通じて提供して、トーチへの炭素蓄積を防ぎ、炭素バンドの放出を削減し、分析中にプラズマを維持することができます。Ar/O<sub>2</sub> 混合ガスの添加は、ICP Expert ソフトウェアによって完全に制御されています。

使用機器とメソッドパラメータのリストを、表 1a および b に示します。

表 1a. Agilent 5100 ICP-OES のメソッドパラメータ

パラメータ	設定
読み取り時間 (秒)	15
繰り返し測定	3
サンプル取り込み遅延 (秒)	30 (高速ポンプ ON)
安定化時間 (秒)	10
洗浄時間 (秒)	45
ポンプ速度 (rpm)	10
RF 出力 (W)	1500
補助ガス流量 (L/min)	1.0
プラズマ流量 (L/min)	12.0
ネブライザ流量 (L/min)	0.50
測光モード	ラディアル
測光高さ (mm)	8
Ar/O <sub>2</sub> 添加	あり
Ar/O <sub>2</sub> (%)	15
バックグラウンド補正	フィッティングおよび FACT

表 1b. Agilent 5100 ICP-OES のサンプル導入設定

パラメータ	設定
ネブライザ	ガラス製 SeaSpray
スプレーチャンバ	IsoMist 電子冷却スプレーチャンバ
トーチ	内径 0.8 mm のインジェクタを用いた揮発性有機トーチ
サンプルチューブ	黒/黒 Solva Flex
廃液チューブ	灰色/灰色 Solva Flex
IsoMist 温度 (°C)	-10

### 標準溶液、サンプル、およびサンプル前処理

標準溶液とサンプル濃度の測定の正確さを向上させるために、分析に標準添加法 (MSA) を使用しました。ガソリンのような複雑なサンプルは、マトリックス適合が困難であり、サンプルと標準溶液の間の物理的および化学的な差異を最小限にするために、MSA によって測定する必要があります。

Agilent A21 オイルベース標準液 (75 cSt の炭化水素油で 100 ppm) に一定量のガソリンを添加して、0.5 ppm および 1 ppm の検量線用標準液を用意しました。アジレントの塩基鉛物油 (75 cSt の鉛物油) を使用して、標準液の粘度を一致させました。次に、Agilent A-SOLV 溶媒を使用して溶液を 10 分の 1 に希釈し、全体の油の濃度を 10 % (w/w) にしました。

無鉛プレミアムガソリン (PULP) 98 Ron をサンプルとして使用しました。およそ 2.5 g のガソリンを、Agilent A-SOLV 溶媒で 10 分の 1 (w/w) に希釈しました。Agilent 塩基鉛物油を使用して全体の油の濃度を 10 % (w/w) にして、溶液のマトリックスマッチングを行いました。

ガソリン中の 21 種のすべての元素の回収率を検査するために、Agilent ICP 溶媒で希釈したサンプルに、低濃度 (約 0.5 ppm) および高濃度 (約 1 ppm) の Agilent A21 オイルベース標準液を添加しました。

### バックグラウンド補正

この分析では、有機溶媒中に存在する炭素種からのスペクトル干渉を最小限にして、検出限界を改善するために、高速自動曲線適合技術 (FACT) の補正を P および Pb に適用しました。表 2 に、フィッティングバックグラウンド補正および FACT バックグラウンド補正を使用して取得した P および Pb のメソッド検出限界 (MDL) を示します。結果は、FACT バックグラウンド補正により DL が低くなることを示しています。

表 2. フィッティングバックグラウンド補正テクニックおよび FACT バックグラウンド補正テクニックを使用して測定されたメソッド検出限界

元素/波長 (nm)	フィッティング MDL (ppm)	FACT MDL (ppm)
P 213.618	0.386	0.065
Pb 261.417	1.363	0.119

## 結果と考察

### 検量線の直線性

すべての分析対象について直線性の検量線が得られました。相関係数は、0.999 よりも大きく、各点での検量誤差はすべての波長で 10 % よりも低くなっていました。図 1 に、Si 288.158 nm の検量線を示します。表 3 に、288.158 nm の検量点ごとの検量誤差を示します。

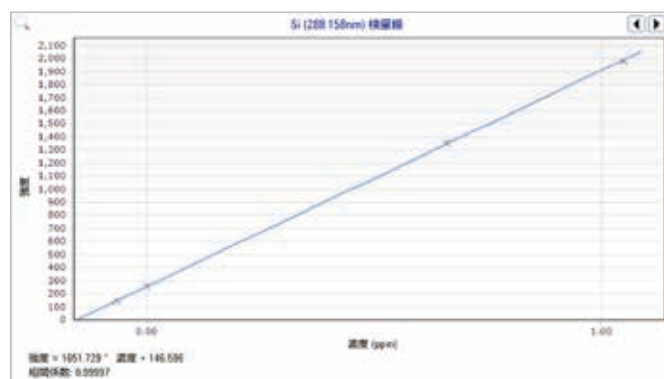


図 1. Si 288.158 nm の検量線は、校正した範囲全体にわたって優れた直線性を示し、相関係数は 0.99997 です。

表 3. Si 288.158 nm の検量点ごとの検量誤差 (%)

標準	検量誤差 (%)
試薬ブランク	0.00
1 ~ 0.5 ppm を添加	0.91
2 ~ 1 ppm を添加	0.48

表 4 に示す MDL は、ブランク溶液の 10 回繰り返し測定 of 3 シグマに基づいています。繰り返し測定に 10 をかけて、元のガソリンサンプルの 10 分の 1 の希釈を計算しました。

表 4. 元のガソリンサンプル中の 21 種の元素のメソッド検出限界

元素/波長 (nm)	MDL (ppm)	元素/波長 (nm)	MDL (ppm)
Ag 328.068	0.020	Mo 281.615	0.058
Al 308.215	0.163	Na 589.592	0.067
B 249.772	0.026	Ni 221.648	0.202
Ba 493.408	0.001	P 213.618	0.065
Ca 396.847	0.008	Pb 261.417	0.144
Cd 226.502	0.018	Si 288.158	0.110
Cr 205.560	0.058	Sn 283.998	0.241
Cu 327.395	0.031	Ti 336.122	0.030
Fe 238.204	0.020	V 311.070	0.014
Mg 285.213	0.021	Zn 213.857	0.024
Mn 257.610	0.004		

### 添加回収率

2 つの異なる濃度 (0.5 ppm および 1.04 ppm) のガソリンサンプルを添加することで、正確さをチェックしました。すべての分析対象で、添加回収率は、98 % から 108 % の範囲です (表 5)。優れた回収率が、ガソリン中ですべての元素を必要なレベルで正確に測定することができる 5100 ICP-OES の能力を実証しています。

希釈されたサンプルで、Si (0.0117 mg/kg) のみが検出されました。他のすべての元素は、メソッドの検出限界を下回っています。

表 5. ガソリン中のすべての元素の低レベルおよび高レベルの添加回収率

元素/波長 (nm)	ガソリンサンプル (ppm)	0.5 ppm の添加		1.04 ppm の添加	
		測定された濃度 (ppm)	回収率 (%)	測定された濃度 (ppm)	回収率 (%)
Ag 328.068	<MDL	0.51	103	1.07	103
Al 308.215	<MDL	0.51	103	1.07	103
B 249.772	<MDL	0.53	105	1.09	105
Ba 493.408	<MDL	0.52	103	1.08	104
Ca 396.847	<MDL	0.52	104	1.07	103
Cd 226.502	<MDL	0.50	100	1.04	100
Cr 205.560	<MDL	0.50	100	1.06	102
Cu 327.395	<MDL	0.52	104	1.07	103
Fe 238.204	<MDL	0.51	103	1.06	102
Mg 285.213	<MDL	0.52	104	1.08	104
Mn 257.610	<MDL	0.51	103	1.07	103
Mo 281.615	<MDL	0.51	101	1.06	102
Na 589.592	<MDL	0.54	108	1.09	105
Ni 221.648	<MDL	0.51	103	1.05	101
P 213.618	<MDL	0.49	98	1.02	99
Pb 261.417	<MDL	0.53	106	1.08	104
Si 288.158	0.0117	0.54	108	1.11	107
Sn 283.998	<MDL	0.50	99	1.03	100
Ti 336.122	<MDL	0.52	103	1.07	103
V 311.070	<MDL	0.51	102	1.06	102
Zn 213.857	<MDL	0.50	100	1.03	99

## 長期安定性

8 時間にわたって、1 ppm の A21 が添加されたガンリンサンプルを連続して分析することによって、5100 ICP-OES の長期安定性 (LTS) を測定しました。分析全体では、再検量を行うことなく、600 個を超えるサンプルを分析しました。図 2 に示す、すべての元素の結果プロットでは、8 時間にわたる優れた安定性を示しています。また、すべての元素の回収率が目標値の  $\pm 10\%$  の範囲内となっています。表 6 に示すようにすべてのスパイク添加された元素で、精度 (%RSD) は 3% よりも低くなっています。これらの結果は、5100 ICP-OES で垂直配置トーチと 27 MHz SSRF システムを組み合わせて使用すると、スパイク添加されたガンリンサンプルの 8 時間の連続試験を通じてプラズマを維持するための、十分な堅牢性が確保されることを示しています。補助ガスに酸素が注入されることと、電子冷却スプレーチャンバを使用して非常に安定したプラズマを維持していることも、優れた長期安定性を実現できる理由です。

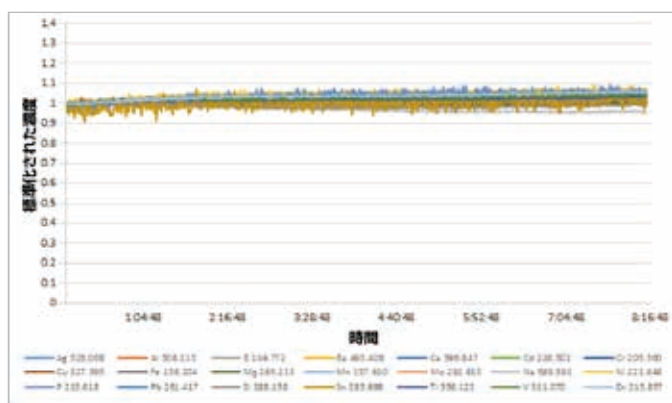


図 2. スパイク添加されたガンリンサンプル中の 21 種の元素の標準化された濃度

表 6. LTS の結果: 8 時間にわたる 1 ppm のスパイク添加された元素の %RSD

元素/波長 (nm)	%RSD	元素/波長 (nm)	%RSD
Ag 328.068	0.57	Mo 281.615	1.42
Al 308.215	0.81	Na 589.592	1.57
B 249.772	0.51	Ni 221.648	1.83
Ba 493.408	0.52	P 213.618	2.60
Ca 396.847	0.26	Pb 261.417	1.54
Cd 226.502	1.71	Si 288.158	0.72
Cr 205.560	1.46	Sn 283.998	2.67
Cu 327.395	0.49	Ti 336.122	0.64
Fe 238.204	1.21	V 311.070	0.89
Mg 285.213	0.45	Zn 213.857	1.44
Mn 257.610	1.03		

## 結論

垂直配置トーチおよび 27 MHz SSRF システムと共に、ラディアルビューモードで動作するアジレントの 5100 SVDV ICP-OES は、ガンリンなどの揮発性有機サンプルの分析に必要な安定性と堅牢性を提供します。酸素の導入と電子冷却スプレーチャンバの使用により、5100 ICP-OES メソッドでは以下の機能を提供します。

- 21 種すべての元素に対するサブ ppm レベルでの優れたメソッド検出限界
- 0.5 ppm および 1 ppm レベルのガンリンでの優れた添加回収率
- 3% RSD 以下のドリフトを示すガンリン中の 1 ppm のスパイクでの 8 時間にわたる優れた長期安定性

## 参考文献

Real-time spectral correction of complex samples using FACT spectral deconvolution software, Agilent publication 5991-4854EN, (2014)

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的  
または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様などは予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2015

Published September 24, 2015

5991-6316JAJP